

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-151955

(43)Date of publication of application : 29.11.1979

(51)Int.Cl.

C07C 15/20

C07C 25/26

C07C 43/20

C07C 79/10

C07C 87/62

C07C 21/60

C07D 209/86

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number : 53-057962

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1978

(72)Inventor : SASAKI MASAOMI
HASHIMOTO MITSURU
KAWAKAMI TOMIKO

(54) PRODUCTION OF 9-STYRYLANTHRACENE AND RELATIVE COMPOUNDS

(57)Abstract:

PURPOSE: The reaction is effected by adding dialkyl 9-anthrylmethylphosphonate and a solution of aldehyde into a dispersion or solution of strong-base alkaline compound to produce title compound useful as a photoconductive substance in high purity.

CONSTITUTION: The reaction between a compound of formula I (X is H, halogen; R1 is 1W4C alkyl) and an aldehyde of formula II (R2 is aromatic residue that may be substituted or heterocycle residue as N-ethylcarbazolyl) is carried out by adding them into a dispersion or solution of a strong-base alkali compound as lithium hydroxide or sodium hydroxide at 10W180° C.

EFFECT: No by-product insoluble or hard soluble is formed and the objective compound can be obtained in high yield. Further, the product is advantageous in costs because it can be readily made from readily available raw materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—151955

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑤日本分類

C 07 C 15/20

16 D 51

C 07 C 25/26

16 E 333

C 07 C 43/20

103 K 111

C 07 C 79/10

C 07 C 87/62

C 07 C 121/60

C 07 D 209/86

G 03 G 5/06

1 0 1

1 0 2

庁内整理番号

6956—4H

7330—4H

7731—4H

7457—4H

7118—4H

7731—4H

7242—4C

7381—2H

7381—2H

③公開 昭和54年(1979)11月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭9—スチリルアントラセン及びその関連化合物の製造方法

①特 願 昭53—57962

②出 願 昭53(1978)5月16日

⑦発 明 者 佐々木正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

⑧発 明 者 橋本充

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

⑨出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

④代 理 人 弁理士 月村茂

外1名
最終頁に続く

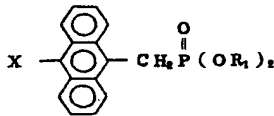
明 細 書

1. 発明の名称

9—スチリルアントラセン及び
その関連化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 強塩基性アルカリ化合物を溶媒中に充分、分散又は溶解せしめ、この分散液又は溶液中に、一般式 I



(但し、Xは水素又はハロゲン、R₁は炭素数1～4の低級アルキル基を表わす。)

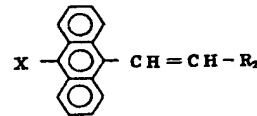
で示される9—アントリルメチルホスホン酸ジアルキル及び一般式 II

R₂—CHO

(但し、R₂は非置換、又はハロゲン、シアノ基、ジアルキルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基もしくはニトロ基で置換さ

れた芳香族残基またはN—エチルカルボニル基等のヘテロ環残基を表わす。)

で示されるアルデヒドの溶液を添加し、反応させることを特徴とする一般式 II



(但し、X及びR₂は前述の通り)

で示される9—スチリルアントラセン及びその関連化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は9—スチリルアントラセン及びその関連化合物の改良製造法に関する。

9—スチリルアントラセン及びその関連化合物は光導電性物質として有用であるが、溶媒に不溶又は難溶な不純物の存在しないことが不可欠である。これは感光体の作成時に感光層形成用の樹脂溶液中にこのような不純物が残存すると、得られる感光体の静電特性に悪影響を及ぼすばかりでなく、感光層の結晶化を誘発し露光

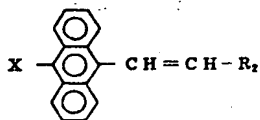
時の光の透過を防げるため、キャリアーの発生効率が落ち、耐久性までも損なう恐れがあるからである。

一方、本発明者らは先に特開昭51-94829号及び同51-98260号において、9-ステリルアントラセン及びその関連化合物の製造法として9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルとアルデヒドとをNaOH, *tert*-C₄H₉OKのような強塩基性アルカリ化合物の存在下に溶媒中で反応させる方法を提案した。しかしこの方法、即ち9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルと強塩基性アルカリ化合物の溶液又は分散液中にアルデヒドを添加する方法は副生物の生成が避け難く、しかもこの副生物は溶媒に難溶であるために精製操作を繰返しても除去がきわめて困難であつた。これは先に述べたように感光板の作成時に大きな問題となる。

本発明の第一の目的は以上の欠点を除去し、不溶性又は難溶性の副生物を生成しない9-ステリルアントラセン及びその関連化合物の製造

- 3 -

で示されるアルデヒドの溶液を添加し、反応させることを特徴とする一般式Ⅱ



(但し、X及びR₂は前述の通り)

で示される9-ステリルアントラセン及びその関連化合物を製造する方法である。

本発明者らは前記提案方法で生じる溶媒に不溶又は難溶の副生物及びその生成原因について検討した結果、この副生物はα,β-ビス(アントリル-9)エチレンであり、9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルの一部がまず強塩基性アルカリ化合物と錯塩を作り、これに残部の9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルが攻撃することにより、ジアルキルホスファイトが脱離した結果生じることを見出した。そこで原料系、即ち一般式Ⅰで表わされる9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル、一般式Ⅱで表わされるアルデヒド及び強塩基性アルカリ

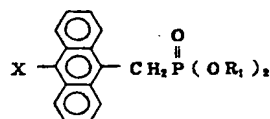
- 5 -

特開昭54-151955(2)

法を提供することである。

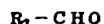
本発明の第二の目的は高純度、高収率で9-ステリルアントラセン及びその関連化合物を製造する方法を提供することである。

即ち本発明方法は強塩基性アルカリ化合物を溶媒中に充分、分散又は溶解せしめ、この分散液又は溶液中に一般式Ⅰ



(但し、Xは水素又はハロゲン、R₁は炭素数1~4の低級アルキル基を表わす。)

で示される9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル及び一般式Ⅱ



(但し、R₂は非置換又はハロゲン、シアノ基、ジアルキルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基もしくはニトロ基で置換された芳香族残基又はN-エチルカルバゾリル基等のヘテロ環残基を表わす。)

- 4 -

化合物の添加順序を前述のように強塩基性アルカリ化合物に一般式Ⅰの化合物及び一般式Ⅱの化合物を加えるという順序にしたところ、前記副反応が抑えられ、高純度、高収率で目的化合物が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて達成されたものである。

本発明方法を更に詳しく説明すると、原料化合物である一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルは亜リン酸トリアルキルと、対応するハロメチル化合物とを、直接、或いはトルエンなどの不活性溶媒中で間接的に加熱することにより容易に製造される。ここで亜リン酸トリアルキルのアルキルとしては炭素数4以下のアルキル基、特にメチル基、エチル基などが好ましい。

反応溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、

- 6 -

ジオキサン等のアルコール及びエーテル類、その他、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。中でも極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが特に適している。

反応温度は1)使用する溶媒の反応成分、特に強塩基性アルカリ化合物に対する安定性、2)縮合成分(一般式Ⅰ及びⅡの化合物)の反応性、3)前記アルカリ化合物の溶媒中における縮合剤としての反応性によつて広範囲に選択することができる。例えば極性溶媒を用いる時は実際には10~100℃、好ましくは20~60℃である。しかし反応時間の短縮又は活性の低い縮合剤を使用する時は更に高い温度(最大180℃)でもよい。従つて極性溶媒の場合、反応温度は基本的には10~180℃の範囲である。

強塩基性アルカリ化合物としてはアルカリ金属の水酸化物、アミド又はアルコラート(好ましくは1~4個の炭素原子を含むアルコールのアルコラート)があるが、経済的な理由からリ

- 7 -

に、色素や電子受容性物質と組合せて増感することもできる。また結着剤溶液に溶解し、光導電性顔料-結着剤、又は光導電性顔料蒸着のキャリアー発生層上に塗布してキャリアー移動層として用いることができる。

以下、実施例に基づき本発明を説明する。

実施例 1

カリウムt-ブトキシド25.6g(0.288モル)をN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFという)100ml中、室温で充分に攪拌分散した後、この分散液中にジエチル-9-アントリルメチルホスホネート50.0g(0.152モル)及びp-ジメチルアミノベンズアルデヒド22.7g(0.152モル)をDMF90ml中に溶解した溶液を、室温下、激しく攪拌しながら、反応温度が40℃を越えないように徐々に滴下終了後、更に室温で3時間攪拌した後、酢酸で内容物を中和し、約100mlのメタノールで希釈した。析出した結晶を分別し、水洗、乾燥した。収量45.2g(91.9%)、融点179.0~

- 9 -

180.5℃。薄層クロマトグラフィー(シリカ、展開溶媒;ベンゼン)により α,β -ビス(アントリル-9)エチレンの副生は認められなかった。

一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル及び一般式Ⅱのアルデヒドの使用量は通常、化学量論量である。また強塩基性アルカリ化合物の使用量は前記2)及び3)項によつて変化するが、一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル1モルに対し通常は1~5モル倍量、好ましくは1~3モル倍量である。

本発明方法で得られる一般式Ⅱで示される9-ステリルアントラセン及びその関連化合物は光導電性物質として有用なものであり、有機光導電性材料として代表的なポリ-N-ビニルカルbazolに比べて光導電性において優れており、光導電性物質として不可欠な高純度のものが得られ、入手し易い原料から容易に合成できるので、コストの面からも有利である。このような利点を有する化合物は電子写真感光体、画像形成素子等に利用されるが、電子写真感光体に用いる場合には他の有機光導電性物質と同様

- 8 -

粗製品をn-ブタノールから再結晶して黄色針状結晶で、融点179.5~180.5℃の9-(4-ジメチルアミノステリル)アントラセンの純品を得た。

元素分析値($C_{24}H_{21}N$ として)

	C	H	N
計算値(%)	89.12	6.55	4.30
実測値(%)	89.14	6.54	4.32

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)

δ trans (CH=CH) 960 cm^{-1}

実施例 2

ナトリウムエチラート15.5g(0.228モル)をDMF120ml中に室温で充分攪拌、分散した後、この分散液中に10-ブromo-9-アントリルメチルホスホネートジエチル61.9g(0.152モル)及びp-ジエチルアミノベン

- 10 -

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)

 δ trans (CH=CH) 960 cm^{-1}

実施例3～12

実施例1のp-ジメチルアミノベンズアルデヒドの代りに下記表に列挙するアルデヒド、溶媒、強塩基性アルカリ化合物及び反応温度を用いた他は実施例1と同じ方法で、副生物を生成することなく、同表に示すアントラセン化合物を得た。得られた化合物の収率、融点、元素分析値及び赤外線吸収スペクトルの特性吸収(KBr錠剤法)を併記した。


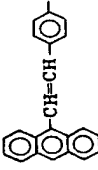
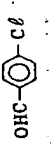
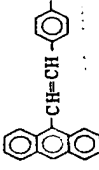

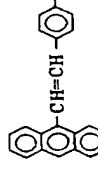
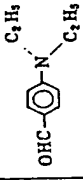
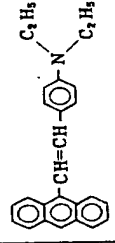

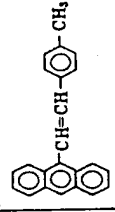
(以下余白)

ズアルデヒド26.9g(0.152モル)をDMF 100mlに溶解した溶液を、室温下激しく攪拌しながら、反応温度が50℃を越えないように滴下した。滴下終了後、更に室温で4時間攪拌し、ついで酢酸で内容物を中和し、約100mlのメタノールで希釈した。析出した結晶を濾別し、水洗、乾燥した。収量56.2g(85.9%)、融点159.5～161.0℃。薄層クロマトグラフィー(シリカ、展開溶媒；ベンゼン)により α , β -ビス(10-ブロモアントリル-9)エチレンの副生は認められなかつた。

粗製品を酢酸エチルから再結晶して赤橙色プリズム状結晶で、融点161.5～162.5℃の10-ブロム-9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセンの純品を得た。

元素分析 ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NBr}$ として)

	C	H	N	Br
計算値(%)	72.55	5.63	3.26	18.56
実測値(%)	72.61	5.63	3.25	18.50

実施例 No.	アルデヒド	反応 溶媒	反応 温度	強塩基性 アルカリ 化合物	生 成 物	収 率 (%)	融 点 (°C)	元素分析値(%)			IRスペクトル (cm^{-1}) δ_{trans} (CH=CH)
								C	H	N	
3		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	リフラス クス	NaOCH_3		9.25	256.5~ 257.0	81.01 (8121)	4.66 (455)	4.30 (430)	962
4		"	"	NaOC_2H_5		9.80	176.5~ 177.5	83.51 (8346)	4.79 (480)	—	960
5		"	"	NaOC_2H_5		9.85	174.5~ 175.5	90.60 (9046)	4.92 (495)	4.60 (459)	960
6		DMF	室温	KOC_2H_5 (t)		9.05	134.0~ 135.0	88.68 (8883)	7.14 (718)	3.98 (399)	960
7		"	"	NaOC_2H_5		9.50	163.5~ 164.5	93.79 (9384)	6.15 (616)	—	960

つづく

8		DMF	室温	NaOC_2H_5		8.5.0	13.5~ 13.5	9.4.5 (9.4.5)	5.7.4 (5.7.5)	—	9.6.0
9		"	"	$\text{KOC}_2\text{H}_5(t)$		9.0.5	16.5.0~ 16.5.5	8.9.0 (8.9.0)	5.8.4 (5.8.5)	—	9.6.0
10		ジメチル ホルムアミド	"	"		8.8.0	17.7.5~ 17.8.0	9.4.5 (9.4.5)	5.4.7 (5.4.9)	—	9.6.0
11		DMF	"	"		9.0.0	30.8.0~ 30.9.0	9.4.8 (9.4.5)	5.4.4 (5.4.3)	—	9.6.0
12		"	"	"		8.9.0	20.8.5~ 20.9.0	9.0.6 (9.0.6)	5.8.3 (5.8.4)	3.5.2 (3.5.2)	9.6.0

第1頁の続き

⑦発 明 者 川上とみ子
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内